# پیش‌بینی ترمودینامیکی تشکیل درجای ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ بر اساس مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس موثر ($\Delta G^e$) در فرآیند اصطکاکی اغتشاشی*

**مقاله علمی – پژوهشی**

مجتبی زادعلی محمدکوتیانی[۱]　　　　خلیل رنجبر[۲]


## چکیده

*در این پژوهش، کامپوزیت‌های سطحی درجای زمینه آلومینیمی تقویت‌شده با ذرات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی (FSP) تولید شد. برای این کار از آلیاژ کارشده AA 3003-H14 به‌عنوان زمینه و نسبت مساوی از پودر فلزی زیرکنیم و تیتانیم به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده گردید. برای توزیع بهتر ذرات تقویت‌کننده شش پاس فرآیند اعمال گردید. جهت بررسی ریزساختاری نمونه‌ها از روش میکروسکوپی الکترونی (SEM) و برای آنالیز فازی از تفرق اشعه ایکس (XRD) بهره گرفته شد. بررسی‌های ریزساختاری نشان داد که به‌دلیل واکنش‌های شیمیایی حالت جامد ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم تشکیل می‌شود. تشکیل ترکیبات آلومینایدی در مدت زمان کم‌تر از ۴۰ ثانیه در این پژوهش به شرایط ترمومکانیکال فعال‌کننده‌ای که در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی به‌وجود می‌آید نسبت داده شد. مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس موثر ($\Delta G^e$) جهت پیش‌بینی تشکیل ترکیبات آلومینایدی در فصل مشترک ذرات فلزی تقویت‌کننده با زمینه آلومینیمی استفاده شد که نتایج پیش‌بینی تطابق خوبی با نتایج تجربی به‌دست آمده داشت.*


**واژه‌های کلیدی** فرآیند اصطکاکی اغتشاشی، آلیاژ AA 3003-H14، $Al_3Z$ و $Al_3Ti$ مدل $\Delta G^e$.

# Thermodynamically Prediction of in-Situ $Al_3Zr$ and $Al_3Ti$ Aluminides Formation in Friction Stir Processing Based on Effective Gibbs Free Energy Change of Formation ($\Delta G^e$) Model

M. Zadali M. Kotiyani　　　　K. Ranjbar


## Abstract

*In this study, Al-surface composite reinforced by in-situ formed $Al_3Zr$ and $Al_3Ti$ aluminide particles was fabricated by using friction stir processing (FSP). A rolled AA 3003-H14 aluminum alloy sheet and equal proportion of Zirconium and Titanium metal powders as reinforcement were used to fabricate Al-surface composite. Six FSP passes were applied to improve the distribution of reinforcing particles. Microstructural examinations were performed using scanning electron microscopy (SEM) and phase analysis was done by an X-ray diffraction (XRD) technique. Microstructural investigation revealed that due to the solid state chemical reactions, $Al_3Zr$ and $Al_3Ti$ aluminides have formed at the interface between the metal powders and the aluminum alloy matrix. Formation of these aluminides with in the span time of less than 40 s, was attributed to the activated thermomechanical condition induced by FSP. The effective Gibbs free energy change of formation ($\Delta G^e$) model was used to thermodynamically predict the aluminide phase formation at the interface between the matrix and the reinforcing metal particles. The results of prediction, matched well with the experimental observations.*


**Key Words** Friction stir processing, AA 3003-H14 alloy,$Al_3Zr$ and $Al_3Ti$, $\Delta G^e$ model.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۶/۷/۲۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۷/۲۱ می باشد

(۱) کارشناس ارشد جوشکاری، گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز.

(۲) استاد، گروه مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران **اهواز**

**Email**: k_ranjbar@cu.ac.ir

**DOI :**10.22067/ma.v31i2.68080

**مقدمه**

کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت‌شده با ذرات به‌ویژه کامپوزیت‌های زمینه آلومینیمی به‌دلیل داشتن خواص مطلوب از جمله چگالی پایین، نسبت استحکام به وزن بالا و هم‌چنین مقاومت به سایش و خوردگی بالا به‌طور گسترده در صنایع هوافضا و خودرو مورد استفاده قرار می‌گیرند [1,2]. فرآیندهای حالت ذوبی متعددی از جمله فرآیند ریخته‌گری اغتشاشی [3]، پاشش پلاسمایی [4] و تابش پرتوهای پر انرژی لیزری [5] به‌منظور تولید این کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. توزیع غیر یکنواخت ذرات تقویت‌کننده یا به‌عبارتی آگلومره شدن ذرات به‌واسطه‌ی اختلاف چگالی بین زمینه آلومینیم مذاب و ذرات تقویت‌کننده و هم‌چنین تشکیل ترکیبات ناخواسته از مهم‌ترین محدودیت‌های فرآیندهای ذوبی کامپوزیت‌سازی محسوب می‌شوند [6]. این در حالی است که فرآیندهای حالت جامد هم‌چون آلیاژسازی مکانیکی [7]، نورد تجمعی [8] و اخیرا فرآیند اصطکاکی اغتشاشی [9] که دمای فرآیند آن‌ها در پایین‌تر از دمای ذوب زمینه آلومینیم قرار می‌گیرد به‌منظور غلبه بر مشکلات فرآیندهای ذوبی توسعه یافته‌اند. امروزه فرآیند اصطکاکی اغتشاشی (Friction stir (FSP) processing) به‌عنوان یک تکنیک حالت جامد جدید و برگرفته از فرآیند جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی (Friction stir welding (FSW)) به‌طور گسترده جهت تولید کامپوزیت‌های زمینه آلومینیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از ویژگی‌های منحصربه‌فرد این تکنیک که باعث شده است این فرآیند مورد توجه محققان قرار گیرد و عنوان پژوهش‌های متعددی را به خود اختصاص دهد، می‌توان به اصلاحات ریزساختاری از جمله ریز و همگن شدن دانه‌ها و توزیع بسیار مناسب ذرات تقویت‌کننده اشاره کرد. در این فرآیند پین در حال چرخش به یک‌طرف قطعه وارد شده و اصطکاک حاصل از چرخش پین و شانه با قطعه‌کار باعث گرم شدن و نرم شدگی موضعی قطعه می‌شود سپس با حرکت ابزار در جهت مشخص و به‌واسطه‌ی عمل اغتشاشی پین تمام ذرات تقویت‌کننده در زمینه توزیع می‌شوند [10]. در روشی از این فرآیند که در اصطلاح به آن فرآیند اصطکاکی اغتشاشی واکنشی گفته می‌شود ذرات تقویت‌کننده به‌صورت درجای در حین فرآیند و در اثر واکنش شیمیایی بین زمینه‌ی تغییرشکل پلاستیک یافته و ذرات فلزی افزوده شده به فلز پایه تشکیل می‌شوند. تشکیل ذرات تقویت‌کننده به‌صورت درجای باعث ایجاد پیوند قوی‌تر بین ذرات و زمینه، پایداری ترمودینامیکی بیش‌تر ذرات، توزیع یکنواخت‌تر ذرات در زمینه و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها می‌شود [11].

تاکنون کامپوزیت‌های درجای زمینه آلومینیمی تقویت‌شده با ذرات آلومینایدی $Al_3Ti$ [12]، $Al_3Ni$ [13]، $Al_3Nb$ [14] توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی تولید شده است. در میان ترکیبات آلومینایدی مختلف به‌عنوان ذرات تقویت‌کننده درجای در زمینه آلومینیم، ترکیب $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ به‌دلیل داشتن خواص مناسبی هم‌چون مدول الاستیک بالا، دانسیته پایین، نقطه ذوب بالا و مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی عالی توجهات زیادی را به خود جذب کرده‌اند [15]. در سال‌های اخیر مدل‌های متعددی به‌منظور پیش‌بینی تشکیل اولین ترکیب در فصل مشترک سیستم‌های دوجزیی در حالت جامد ارایه شده است. یکی از مهم‌ترین و کاربردی‌ترین این مدل‌ها، مدل گرمای تشکیل مؤثر (Effective heat of formation (EHF)) می‌باشد که توسط پریتوریوس و همکاران [16] پیشنهاد شد به‌گونه‌ای که این مدل در پیش‌بینی تشکیل اولین ترکیب برای بسیاری از سیستم‌های دوجزئی موفق بوده است. قیان و همکاران [13] ذکر کردند که به‌واسطه‌ی غیر تعادلی بودن تشکیل فاز در واکنش‌های فصل مشترک حالت جامد هم‌چون فرآیند اصطکاکی اغتشاشی منطقی‌تر این است که تغییرات انرژی آزاد گیبس به‌جای تغییرات آنتالپی در مدل گرمای تشکیل مؤثر قرار گیرد و آن‌ها مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس مؤثر (Effective Gibbs free energy change of ($\Delta G^e$) formation) را پیشنهاد دادند. گزارشات آن‌ها حاکی از موفق بودن این مدل در پیش‌بینی تشکیل ترکیب آلومینایدی $Al_3Ni$ در کامپوزیت تولید شده توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی می‌باشد. در پژوهش دیگری یانی وی و همکاران [17] نیز تشکیل ترکیب آلومینایدی $Al_2Cu$ را توسط مدل $\Delta G^e$ در هنگام جوشکاری اصطکاکی غیر مشابه آلومینیم به مس را بررسی کردند. گزارشات آن‌ها حاکی از تطابق خوب این مدل

در پیش‌بینی تشکیل فاز $Al_2Cu$ با نتایج تجربی به‌دست آمده می‌باشد.

هدف پژوهش حاضر تشکیل درجای ترکیبات $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ به‌عنوان ذره‌ی تقویت‌کننده توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی با استفاده ذرات پودر فلزی زیرکنیم و تیتانیم می‌باشد. سپس مکانیزم تشکیل درجای این ترکیبات آلومینایدی و هم‌چنین احتمال تشکیل آن‌ها از دیدگاه ترمودینامیک و سینتیک بررسی شده و در نهایت مقایسه‌ای بین آن‌ها انجام خواهد گرفت. لازم به‌ذکر است که تاکنون پیش‌بینی ترمودینامیکی تشکیل ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ توسط مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس موثر ($\Delta G^e$) در فرآیند اصطکاکی اغتشاشی بررسی نشده و در این پژوهش برای اولین بار انجام گرفت.

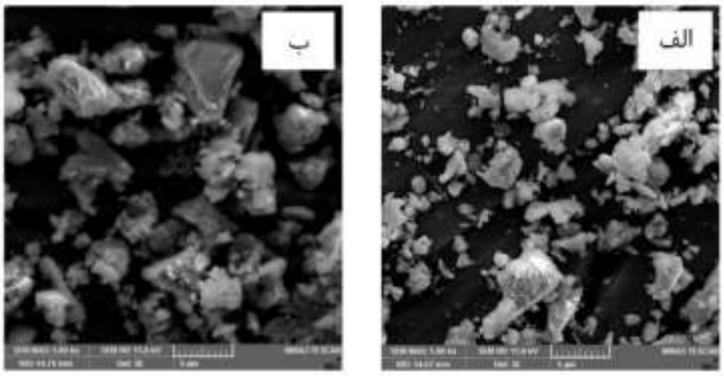
## مواد و روش انجام تحقیق

در این پژوهش از ورق نورد شده‌ی آلیاژ آلومینیم AA 3003-H14 با ضخامت ۹ mm و با ترکیب شیمیایی ارایه شده در جدول (۱) به‌عنوان فلز پایه استفاده شد. هم‌چنین پودر فلز زیرکنیم و تیتانیم (شکل ۱) با خلوص ٪ ۹۹/۹۹ با متوسط اندازه‌ی ذرات حدود ۲۰ میکرومتر به‌عنوان تقویت‌کننده انتخاب شد.

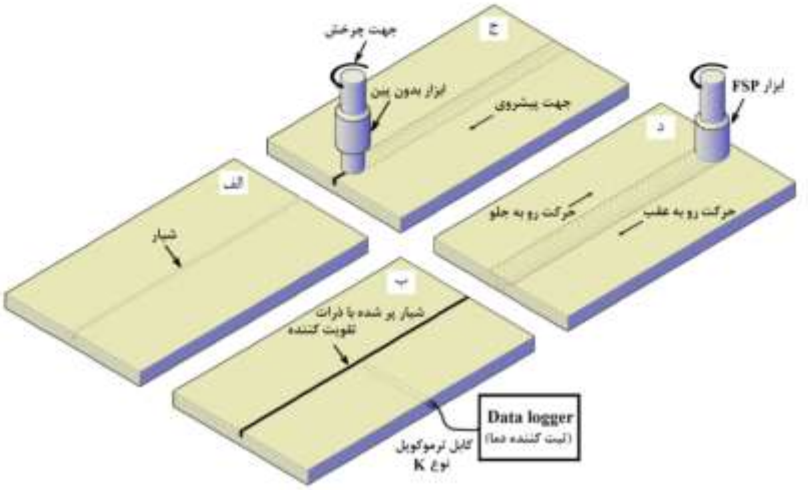
جدول ۱ ترکیب شیمیایی ورق آلیاژ آلومینیم – منگنز AA 3003-H14 (بر حسب درصد وزنی)

| Cu | Si | Fe | Mn | Al |
|---|---|---|---|---|
| ۰/۱۵۷ | ۰/۱٦٤ | ۰/٤٨٥ | ۱/۰۹ | ۹۷/۹ |

ورق‌ها به طول ۱۷۰ و عرض ۱۰۰ mm بریده شدند و یک شیار طولی با عرض ۱/٤ و عمق ٤ mm در مرکز سطوح آن‌ها به‌منظور اعمال پودر ماشین‌کاری شد. پودرهای زیرکنیم و تیتانیم به‌صورت جداگانه و هم‌چنین به‌صورت مخلوط (هیبریدی) با نسبت حجمی ۵۰ ٪ به‌درون شیار افزوده شده و با دست به‌خوبی فشرده شدند. برای جلوگیری از بیرون ریختن پودرها از داخل شیار در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی سطح شیار توسط یک ابزار بدون پین با قطر شانه ۱۲ mm پوشانیده شد. در این مرحله جهت دستیابی به حداقل لرزش دستگاه سرعت چرخشی و پیشروی بهینه ۷٤۰ rpm و ٤۰ mm/min انتخاب شد. ابزار استوانه‌ای شکل جهت انجام فرآیند اصطکاکی اغتشاشی از جنس فولاد گرم کار H13 عملیات حرارتی شده با سختی ۵۵ HRC با قطر شانه ۱۸mm، قطر پین ٦ mm، طول پین ۵ mm و زاویه ۳ درجه روبه‌جلو انتخاب شد. فرآیند اصطکاکی اغتشاشی با یک سرعت چرخشی و پیشروی بهینه‌شده به‌ترتیب ۱۰۰۰rpm و ٥٦mm/min انجام شد. برای توزیع بهتر ذرات فلزی در سطح و سهولت انجام واکنش درجای، شش پاس فرآیند اعمال شد. جهت ثبت سیکل حرارتی ناحیه‌ی کامپوزیتی در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی از یک کابل ترموکوپل نوع K با قطر ۱/٦ mm و دستگاه دیتالاگر استفاده شد. کابل ترموکوبل در ضخامت ورق به‌گونه‌ای قرار داده شد تا راس کابل با ناحیه‌ی تحت اغتشاش در تماس باشد. شماتیک مراحل فرآیند اصطکاکی اغتشاشی و نیز موقعیت ترموکوپل در شکل (۲) نشان داده شده است.




شکل ۱ تصاویر SEM از مورفولوژی ذرات: الف) زیرکنیم و ب) تیتانیم




شکل ۲ شماتیک مراحل انجام فرآیند اصطکاکی اغتشاشی شامل: الف) ایجاد شیار در سطح ورق، ب) پرکردن شیار از ذرات تقویت‌کننده و هم‌چنین موقعیت قرارگیری ترموکوپل نوع K در ورق جهت اندازه‌گیری دما، ج) پوشاندن سطح شیار به‌وسیله ابزار بدون پین و د) اعمال فرآیند اصطکاکی اغتشاشی با ابزار حاوی پین

جهت بررسی ریزساختاری، نمونه‌هایی با سطح مقطع عمود بر جهت فرآیند تهیه شد و ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. هم‌چنین از آنالیز پراش پرتو ایکس و آنالیز عنصری طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) جهت بررسی فازهای احتمالی تشکیل شده در ریزساختار استفاده شد.

جهت پیش‌بینی ترمودینامیکی تشکیل ترکیبات آلومینایدی در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی از مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس مؤثر ($\Delta G^e$) [13] استفاده شد. در این مدل، تغییرات انرژی آزاد گیبس مؤثر برای ترکیب i ($\Delta G_i^e$) به‌صورت رابطه‌ی زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta G_i^e = \Delta G_i \times \frac{C_e}{C_i} \qquad (۱)$$

که در رابطه فوق:

$\Delta G_i$ : تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل ترکیب i

$C_e$ : غلظت عنصر محدود در فصل مشترک

$C_i$ : غلظت عنصر محدود در ترکیب آلومینایدی i می‌باشد.

طبق رابطه‌ی بالا ملاحظه می‌شود که $\Delta G_i^e$ در سیستم دوجزئی می‌تواند برای هر ترکیب به‌عنوان تابعی از غلظت ($C_e$) محاسبه شود.

## نتایج و بحث

### مطالعه ریزساختار

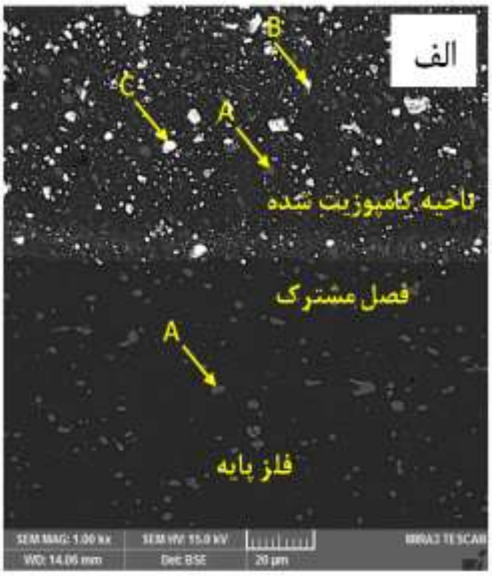
تصویر SEM از فصل مشترک فلز پایه و کامپوزیت هیبریدی تولید شده در شکل (۳) آورده شده است. همان‌طور که از تصویر (۳- الف) دیده می‌شود در منطقه‌ی کامپوزیت شده هیچ‌گونه عیوب ماکروسکوپی از جمله تونل و حفره دیده نمی‌شود. علاوه بر این مشاهده می‌شود که ذرات تقویت‌کننده در سرتاسر ناحیه‌ی کامپوزیتی به‌طور یکنواختی توزیع شده‌اند. چنین رفتاری می‌تواند به بهینه بودن پارامترهای فرآیند و در نتیجه اغتشاش و سیلان کافی ماده در هنگام فرآیند اصطکاکی اغتشاشی نسبت داده شود [6].

در ناحیه‌ی کامپوزیت شده سه نوع ذره از لحاظ کنتراست رنگی قابل مشاهده است. اولین نوع از این ذرات، ترکیبات اینترمتالیک غنی از آهن و منگنز از نوع $Al_6(Mn,Fe)$ می‌باشند (آنالیز A در شکل (۳- ب) که به‌صورت ذرات خاکستری تیره در سرتاسر زمینه به‌خوبی توزیع شده‌اند. دومین نوع، ذرات زیرکنیم و تیتانیم به رنگ سفید می‌باشند و سومین نوع نیز ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ تشکیل شده به‌صورت درجای به رنگ خاکستری روشن می‌باشند که در ابتدا در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه

آلومینیم تشکیل شده و سپس شکسته شده و در سرتاسر زمینه توزیع شده‌اند.

به منظور بررسی تحولات و واکنش‌های احتمالی در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم تصاویر SEM با بزرگنمایی بالا به‌همراه آنالیز EDS مطابق با تصاویر (٤) و (٥) به‌ترتیب از ریزساختار کامپوزیت حاوی ذرات زیرکنیم و حاوی ذرات تیتانیم تهیه شد. مطابق با تصاویر (٤- الف) و (٥- الف و ب) ملاحظه می‌شود که زمینه آلومینیم به‌رنگ سیاه بوده که ذرات سفید رنگ زیرکنیم و تیتانیم موجود در آن توسط یک نوار خاکستری رنگ و به شکل ساختار پوسته کروی به‌طور پیوسته احاطه شده‌اند. آنالیز EDS از این نواحی (نقاط مشخص شده با پیکان) نشان می‌دهد که این مناطق خاکستری رنگ ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ (شکل ٤- ب) و $Al_3Ti$ (شکل ٥- د) می‌باشند.

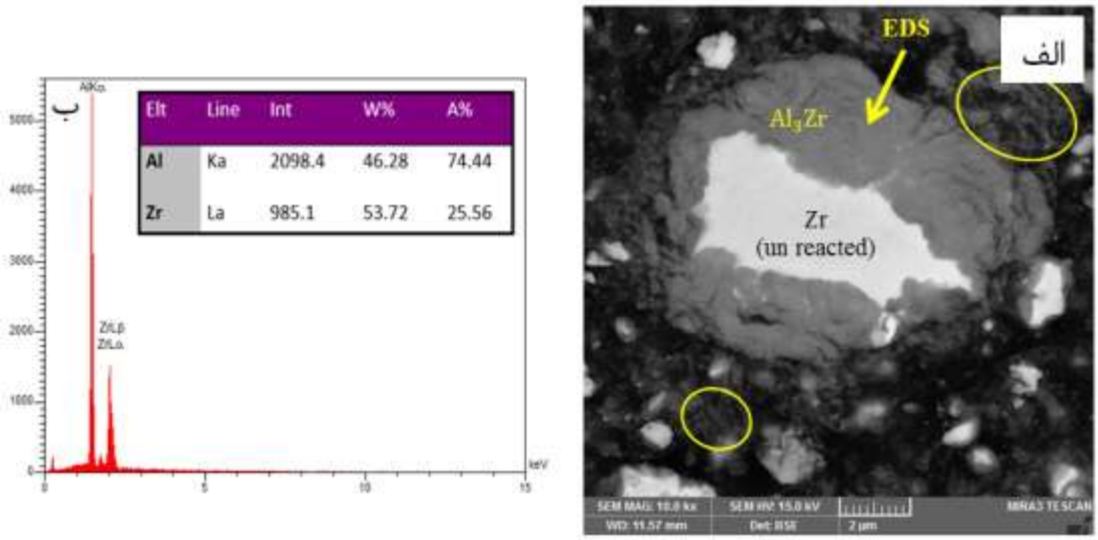
از آن‌جایی که در دماهای پایین، آلومینیم ضریب نفوذ بالاتری نسبت به زیرکنیم و تیتانیم دارد لذا در کوپل نفوذی سریع‌تر نفوذ می‌کند و همان‌طور که دیده می‌شود این ترکیبات در فصل مشترک با نفوذ آلومینیم به داخل ذرات تشکیل می‌شوند. هم‌چنین با توجه به تصاویر می‌توان دید که بخش‌های مرکزی ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم وارد واکنش نشده‌اند که این رفتار می‌تواند به‌خاطر: ۱) کافی نبودن شرایط ترمومکانیکال یا به عبارتی دیگر کافی نبودن حرارت ورودی جهت واکنش کامل ذرات با زمینه، و ۲) تشکیل لایه‌ی آلومینایدی در فصل مشترک باشد که به‌عنوان یک مانع و مرز عمل کرده و از تماس مستقیم بین ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم جلوگیری و سرعت واکنش را کاهش می‌دهد، در نظر گرفته شود. در ادامه‌ی فرآیند، این ترکیبات ترد توسط چرخش ابزار شکسته شده و به‌صورت ذراتی بسیار ریز در سرتاسر زمینه توزیع می‌شوند (مناطق مشخص شده با بیضی در شکل ٤- الف و ٥- ج). تشکیل لایه‌ی آلومینایدی در اطراف ذرات و سپس شکسته شدن به‌صورت ذراتی بسیار ریز حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی در پژوهش‌های متعددی نیز گزارش شده است [12,18,19]. ریزساختار کامپوزیت هیبریدی نیز در شکل (٦) آورده شده است. مطابق با شکل (٦- الف) مشاهده می‌شود که ذرات ریزتر زیرکنیم و تیتانیم بر خلاف ذرات درشت‌تر به‌طور کامل تا بخش‌های مرکزی تبدیل به ترکیبات آلومینایدی شده‌اند (مناطق مشخص شده با A وB) که این رفتار می‌تواند به‌دلیل کوتاه بودن مسیر نفوذ اتم‌ها از فصل مشترک تا بخش‌های داخلی ذرات در نظر گرفته شود [14].



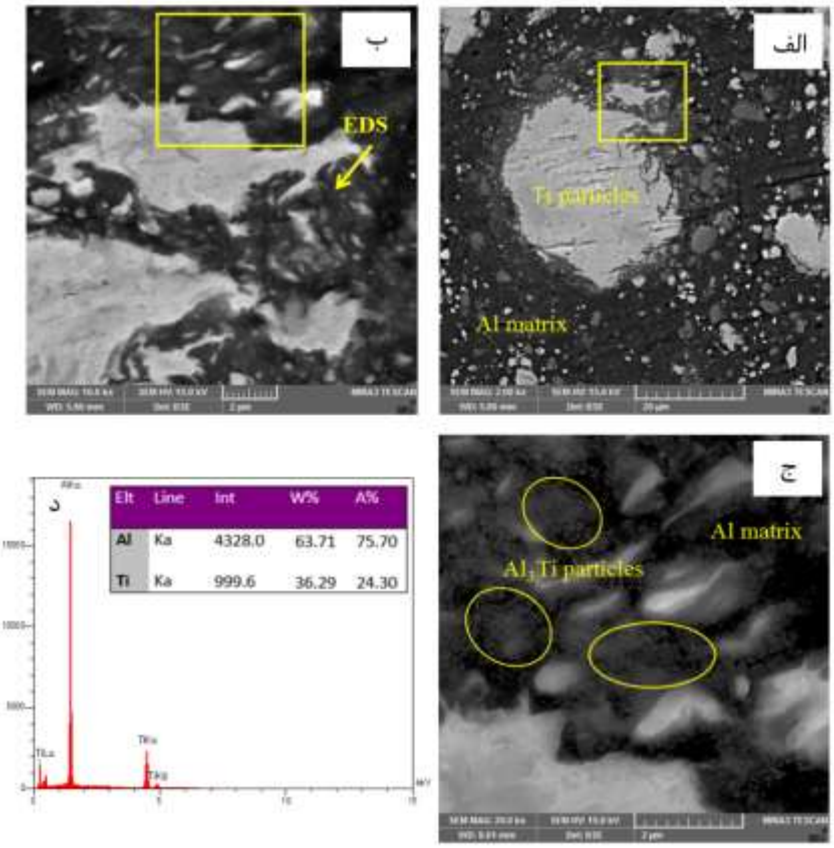

| Region | % Al | % Zr | % Ti | % Mn | % Fe | Phase |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 87.78 | - | - | 6.25 | 5.97 | $Al_6(Mn,Fe)$ |
| B | 3.92 | 96.08 | - | - | - | Zr |
| C | 3.38 | - | 96.62 | - | - | Ti |

(ب)

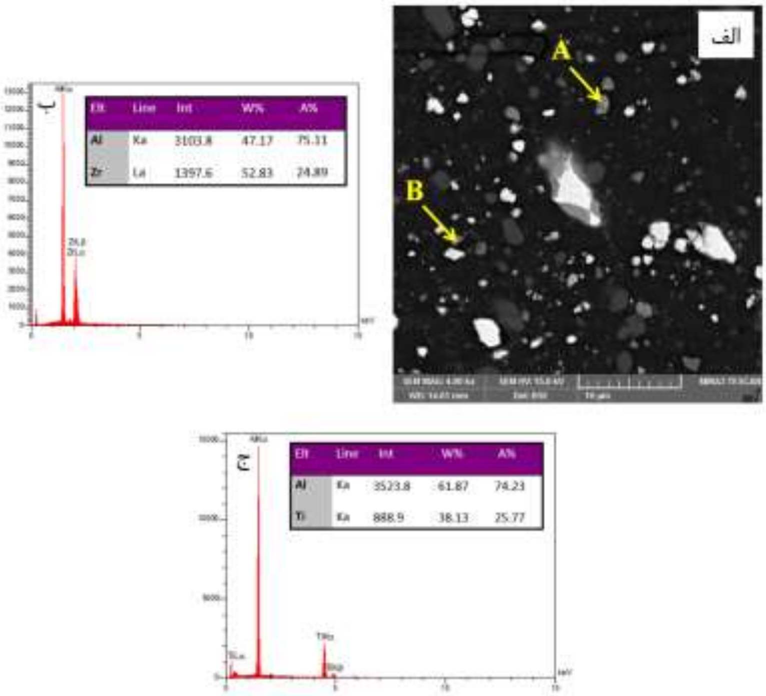
شکل ۳ الف) تصویر SEM از فصل مشترک کامپوزیت هیبریدی با فلز پایه و ب) آنالیزهای EDS از ذرات مشخص شده با حروف A، B و C در تصویر (الف)



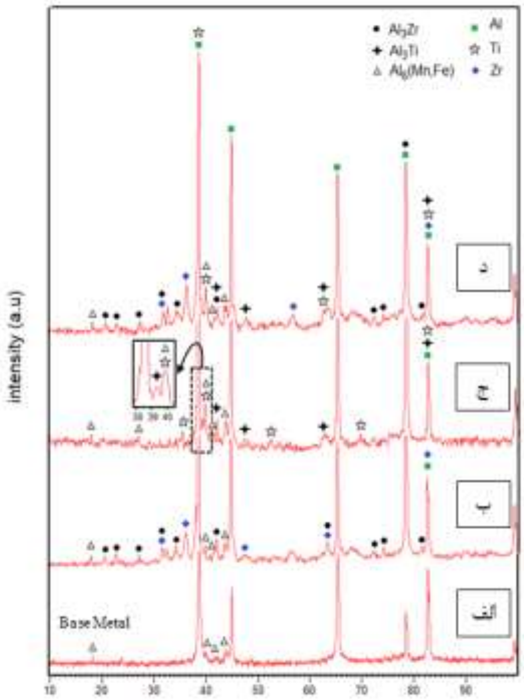

شکل ٤ الف) تصویر SEM از ریزساختار کامپوزیت تقویت‌شده با ذرات زیرکنیم و ب) آنالیز EDS از منطقه مشخص شده با پیکان در تصویر (الف)




شکل ٥ الف) تصویر SEM از ریزساختار کامپوزیت تقویت‌شده با ذرات تیتانیم، ب) تصویر با بزرگنمایی بالاتر (مربع مشخص شده در تصویر الف) از فصل مشترک ذرات تیتانیم با زمینه، ج) تصویر با بزرگنمایی بالاتر (مربع مشخص شده در تصویر ب) از لایه‌ی خاکستری رنگ و د) آنالیز EDS از نقطه مشخص شده با پیکان در تصویر (ب)




شکل ٦ الف) تصویر SEM از ریزساختار کامپوزیت هیبریدی، ب و ج) به‌ترتیب آنالیزهای EDS از ذرات A و B مشخص شده با پیکان در تصویر (الف)




شکل ۷ الگوهای XRD تهیه شده از الف) فلز پایه، ب) کامپوزیت تقویت‌شده با ذرات زیرکنیم، ج) کامپوزیت تقویت‌شده با ذرات تیتانیم و د) کامپوزیت هیبریدی

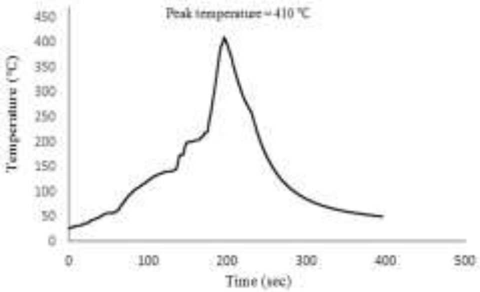
الگوهای XRD تهیه شده از فلز پایه و نمونه‌های کامپوزیتی در شکل (۷) آورده شده است.

همان‌طور که در الگوی فلز پایه مشاهده می‌شود علاوه بر پیک‌های پراش مربوط به زمینه آلومینیم، پیک‌های مربوط به ترکیبات اینترمتالیک $Al_6(Mn,Fe)$ هم دیده می‌شوند. از آن‌جایی که دمای انحلال این ترکیبات حدود ٦۳٥ °C [20] بوده و بیش‌ترین دمای ثبت شده در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی در این پژوهش حدود ٤۱۰ °C (سیکل حرارتی ثبت شده در (شکل ۸) می‌باشد، لذا این ترکیبات در زمینه حل نشده و در ریزساختار باقی می‌مانند. در نمونه‌های کامپوزیتی (شکل ۷- ب، ج و د) حضور پیک‌های پراش متعدد مربوط به ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ می‌تواند تأییدی بر واکنش درجای بین ذرات زیرکنیم و تیتانیم افزوده شده با زمینه آلومینیم باشد. علاوه بر حضور ترکیبات آلومینایدی، ملاحظه می‌شود که پیک‌های پراش مربوط به ذرات زیرکنیم و تیتانیم نیز در الگوها وجود دارند. طبق نتایج شکل‌های (٤) و (٥) و توضیحات داده شده، ظاهر شدن چنین پیک‌هایی در الگوهای تفرق، می‌تواند به حضور ذرات زیرکنیم و تیتانیم موجود در ریزساختار نسبت داده شوند که در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی موفق به واکنش با آلومینیم نشده و

به‌صورت ذرات واکنش داده نشده (un reacted) در ریزساختار باقی می‌مانند.

## مکانیزم تشکیل درجای ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ به‌عنوان ذرات تقویت‌کننده در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی

شماتیک پیشنهادی مراحل تشکیل ذرات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ به‌عنوان ذرات تقویت‌کننده و تشکیل شده به‌صورت درجای در ناحیه‌ی اغتشاشی کامپوزیت‌ها، در شکل (۹) آورده شده است. اصطکاک بین ابزار و قطعه‌کار و هم‌چنین تغییرشکل پلاستیکی شدید در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی منجر به بالا رفتن دما تا حدود ۴۱۰ °C در این پژوهش شده است (شکل ۸).




شکل ۸ سیکل حرارتی اندازه‌گیری شده در ناحیه‌ی اغتشاشی کامپوزیت‌ها

نرم‌شدگی موضعی زمینه و هم‌چنین تغییرشکل پلاستیکی شدید باعث می‌شود که ذرات زیرکنیم و تیتانیم موجود در شیار بتوانند به‌آسانی در سرتاسر ناحیه‌ی اغتشاشی توزیع شده و توسط زمینه پیوسته‌ی آلومینیم احاطه شوند. تنش‌های برشی ایجادشده در حین فرآیند می‌تواند باعث شکسته‌شدن فیلم‌های اکسیدی احتمالی موجود در اطراف ذرات شود و تماس مناسب‌تری بین ذرات با زمینه برقرار نماید. گرمای ایجادشده توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی می‌تواند آغازگر واکنش گرمازای بین ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم مطابق روابط زیر گردد [18 ,22-21]:

$$3Al + Zr = Al_3Zr + 48.5\ Kj/mol\ at\ 410\ ℃ \qquad (۲)$$

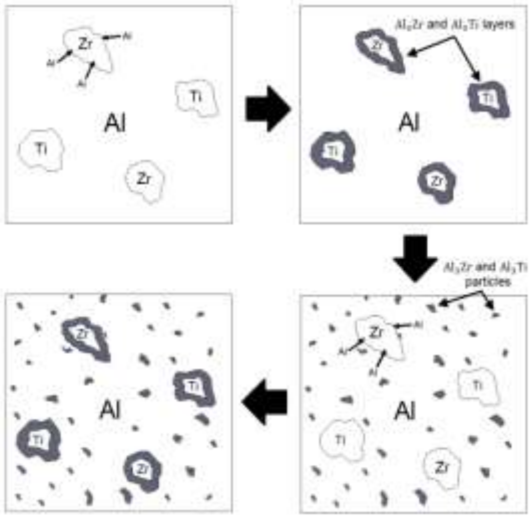
$$3Al + Ti = Al_3Ti + 40.3\ Kj/mol\ at\ 410\ ℃ \qquad (۳)$$

$$Al\ (s) = Al\ (l) – 10.7\ Kj/mol\ at\ 660\ ℃ \qquad (٤)$$

گرمای آزاد شده‌ی ناشی از واکنش مطابق با رابطه (۲) و (۳) به‌مراتب بیش‌تر از گرمای لازم برای ذوب زمینه آلومینیم مطابق با رابطه (٤) می‌باشد. این می‌تواند منجر به ذوب موضعی زمینه آلومینیم در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم و شتاب‌دهی سرعت واکنش تشکیل ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ به‌شکل یک پوسته‌ی کروی شکل در اطراف ذرات زیرکنیم و تیتانیم گردد. ذوب موضعی زمینه آلومینیم در فصل مشترک آن با ذرات توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی در پژوهش‌های پیشین نیز گزارش شده است [18,19]. سپس تغییرشکل پلاستیکی شدید ناشی از فرآیند در پاس‌های بعدی منجر به شکسته‌شدن این لایه‌های آلومینایدی ترد شده و به‌صورت ذرات بسیار ریز در زمینه آلومینیم توزیع می‌گردد. این امر می‌تواند تماس مجدد زمینه با ذرات زیرکنیم و تیتانیم را دوباره ایجاد کند. مراحل فوق جهت تشکیل ترکیبات آلومینایدی می‌تواند تا مصرف کامل این ذرات ادامه پیدا کند.

در فرآیند اصطکاکی اغتشاشی مدت زمانی که ماده تحت شرایط ترمومکانیکال قرار می‌گیرد خیلی اندک است و معمولاً در حد چند ثانیه می‌باشد. زمان فرآیند وابسته به قطر پین و سرعت پیشروی ابزار می‌باشد [19] که با توجه به پارامترهای انتخاب شده در این پژوهش می‌توان زمان فرآیند را حدود ٤٠ ثانیه برآورد کرد. با این وجود می‌توان گفت که واکنش بین اجزاء و تشکیل ترکیبات آلومینایدی در فصل مشترک خیلی سریع اتفاق می‌افتد. این رفتار می‌تواند توسط شرایط ترمومکانیکال فعال کننده‌ای که در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی به‌وجود می‌آید توجیه شود. ازجمله‌ی این شرایط ترمومکانیکال می‌توان به تغییرشکل پلاستیکی شدید، بالارفتن دما به‌خاطر گرمای اصطکاکی، اغتشاش شدید حاصل از چرخش ابزار، افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها، ریزدانگی و افزایش مساحت و انرژی مرزدانه‌ها، شکسته‌شدن ذرات درشت و توزیع آن‌ها در زمینه را نام برد که مجموعه‌ی این عوامل می‌توانند شرایط را برای نفوذ آلومینیم به‌داخل

ذرات زیرکنیم و تیتانیم و تشکیل ترکیبات آلومینایدی تسهیل نمایند. گزارش شده است [23] که افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها در ریزساختار به‌واسطه‌ی تغییرشکل پلاستیکی شدید می‌تواند نقش برجسته‌ای را در نفوذ و تشکیل ترکیبات آلومینایدی در فصل مشترک زمینه با ذرات ایفا نماید چراکه افزایش چگالی نابه‌جایی‌ها می‌تواند بهبود نفوذ در امتداد نابه‌جایی‌ها (نرخ نفوذ در امتداد نابجایی‌ها حدود ۱۰۰۰ برابر بیشتر از نفوذ حجمی می‌باشد) را به‌دنبال داشته باشد.

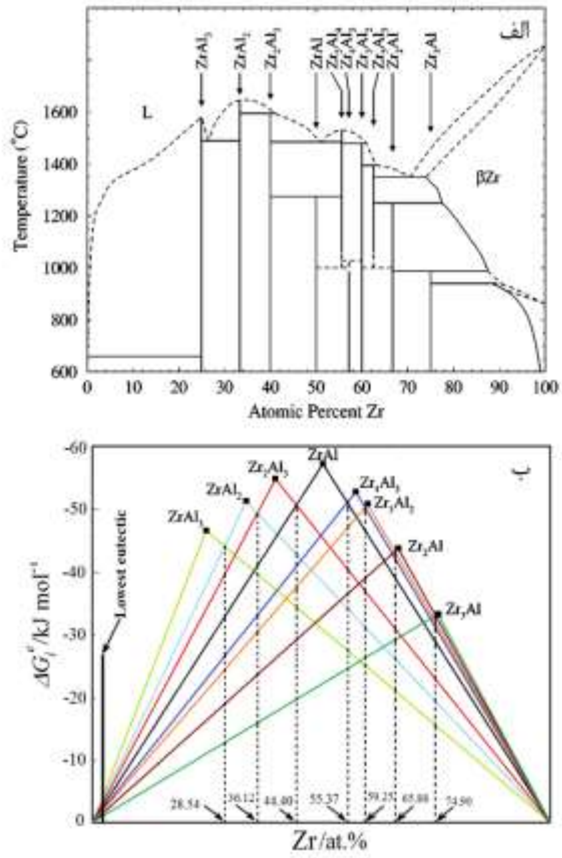



شکل ۹ شماتیک مراحل تشکیل درجای ذرات آلومینایدی توسط فرآیند اصطکاکی اغتشاشی

## ارزیابی ترمودینامیکی و سینتیکی تشکیل ترکیب آلومینایدی $Al_3Zr$

مطابق با دیاگرام دوجزیی آلومینیم - زیرکنیم ارایه شده در شکل (۱۰- الف) ملاحظه می‌شود که ۱۰ ترکیب آلومینایدی مختلف بین آلومینیم و زیرکنیم وجود دارد. از آن‌جایی که بیش‌ترین دمای تجربه‌شده توسط نمونه‌ها در ناحیه‌ی اغتشاشی حدود ٤١٠ °C می‌باشد و پایین‌ترین دمای تشکیل دو ترکیب $Al_4Zr_5$ و $Al_3Zr_5$ حدود ۱۰۰۰ °C می‌باشد لذا این ترکیبات در بررسی‌های ترمودینامیکی در نظر گرفته نمی‌شوند، با این وجود می‌توان گفت که در این پژوهش فقط احتمال تشکیل ۸ ترکیب آلومینایدی یعنی $AlZr_3$، $AlZr_2$، $Al_2Zr_3$، $Al_3Zr_4$، $AlZr$، $Al_3Zr_2$، $Al_2Zr$ و $Al_3Zr$ وجود دارد. بررسی‌های ریزساختاری (شکل ٤) نشان داد که فقط ترکیب آلومینایدی $Al_3Zr$ در فصل مشترک ذرات زیرکنیم با زمینه آلومینیم تشکیل می‌شود و نتایج SEM-EDX و XRD این گفته را تأیید می‌کند. اولویت تشکیل ترکیب $Al_3Zr$ نسبت به دیگر ترکیبات آلومینایدی احتمالی گفته شده در فوق می‌تواند بر اساس ترمودینامیک و سینتیک نفوذی تشکیل آن توجیه گردد. دیاگرام رسم شده‌ی $\Delta G_i^e$ برای سیستم دوجزئی آلومینیم- زیرکنیم در شکل (۱۰- ب) آورده شده است.

همان‌طور که از دیاگرام ملاحظه می‌شود در بازه‌ی غلظت‌های بین ۰ تا ٢٨/٥٤ ٪، ٢٨/٥٤ ٪ تا ٣٦/١٢، ٣٦/١٢ تا ٤٤/٤٠ ٪ و ٤٤/٤٠ ٪ تا ٥٥/٣٧ ٪ اتمی زیرکنیم به‌ترتیب انتظار می‌رود که ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$، $Al_2Zr$، $Al_3Zr_2$، $AlZr$ به‌دلیل داشتن بیش‌ترین میزان منفی $\Delta G^e$ تشکیل شوند. لازم به‌ذکر است که جهت استفاده از رابطه‌ی (۱) و پیش‌بینی تشکیل اولین ترکیب، نیاز به دانستن غلظت موثر در فصل مشترک ذرات با زمینه می‌باشد. معمولاً این غلظت معادل غلظت مذابی می‌باشد که پایین‌ترین دما را در دیاگرام تعادلی می‌تواند داشته باشد که در این‌جا برای سیستم آلومینیم - زیرکنیم می‌توان این غلظت موثر در فصل_مشترک ذرات زیرکنیم با زمینه آلومینیم را معادل ۲٪ اتمی زیرکنیم و ۹۸٪ اتمی آلومینیم (نقطه‌ی یوتکتیکی در سیستم که کم‌ترین دما را داشته باشد (lowest eutectic)) در نظر گرفت [16]. لذا $\Delta G_i^e$ در غلظت مؤثر فوق‌الذکر و در دمای ٤١٠ °C برای ۸ ترکیب آلومینایدی موجود در سیستم که احتمال تشکیل آن‌ها وجود دارد، محاسبه شده و در جدول (۲) آورده شده‌اند.




شکل ۱۰ دیاگرام: الف) سیستم دوجزئی Al-Zr [24] و ب) تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل مؤثر ($\Delta G_i^e$) سیستم دوجزئی Al-Zr

جدول ۲ تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل مؤثر ($\Delta G_i^e$) ترکیبات Al-Zr محاسبه شده در دمای □ ۴۱۰

| Effective concenteration | | | $Zr_{0.020}$ $Al_{0.980}$ | |
|---|---|---|---|---|
| Phase | $\Delta G_i$ (T) (j $mol^{-1}$) [21] | $\Delta G_i$ (683) (kj $mol^{-1}$) | Limiting element | $\Delta G_i^e$ (kj $mol^{-1}$) |
| $Zr_3Al$ ($Zr_{0.750}Al_{0.250}$) | ΔG=-36163+4.421T | -33.143 | Zr | -0.883 |
| $Zr_2Al$ ($Zr_{0.667}Al_{0.333}$) | ΔG=-48358+6.492T | -43.923 | Zr | -1.317 |
| $Zr_3Al_2$ ($Zr_{0.600}Al_{0.400}$) | ΔG=-55180+6.734T | -50.850 | Zr | -1.695 |
| $Zr_4Al_3$ ($Zr_{0.571}Al_{0.429}$) | ΔG=-58480+8.236T | -52.854 | Zr | -1.851 |
| ZrAl ($Zr_{0.500}Al_{0.500}$) | ΔG=-64950+11.014T | -57.427 | Zr | -2.297 |
| $Zr_2Al_3$ ($Zr_{0.400}Al_{0.600}$) | ΔG=-55323-27.830T+4.329T lnT | -55.033 | Zr | -2.751 |
| $ZrAl_2$ ($Zr_{0.333}Al_{0.667}$) | ΔG=-51266-29.726T+4.417T lnT | -51.879 | Zr | -3.115 |
| $ZrAl_3$ ($Zr_{0.250}Al_{0.750}$) | ΔG=-47381-24.373T+3.894T lnT | -46.669 | Zr | -3.733 |

با توجه به دیاگرام می‌توان مشاهده نمود که غلظت مؤثر فرض شده در محدوده‌ی ۰ تا ۲۸/۵٤ ٪ زیرکنیم قرار می‌گیرد و طبق جدول (۲) ملاحظه می‌شود که در این غلظت تعیین شده ترکیب $Al_3Zr$ دارای بیش‌ترین مقدار منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل مؤثر ($\Delta G^e_{Al_3Zr}$ = – ۳/۷۳۳ Kj/mol) می باشد. لذا در این پژوهش از نظر ترمودینامیکی

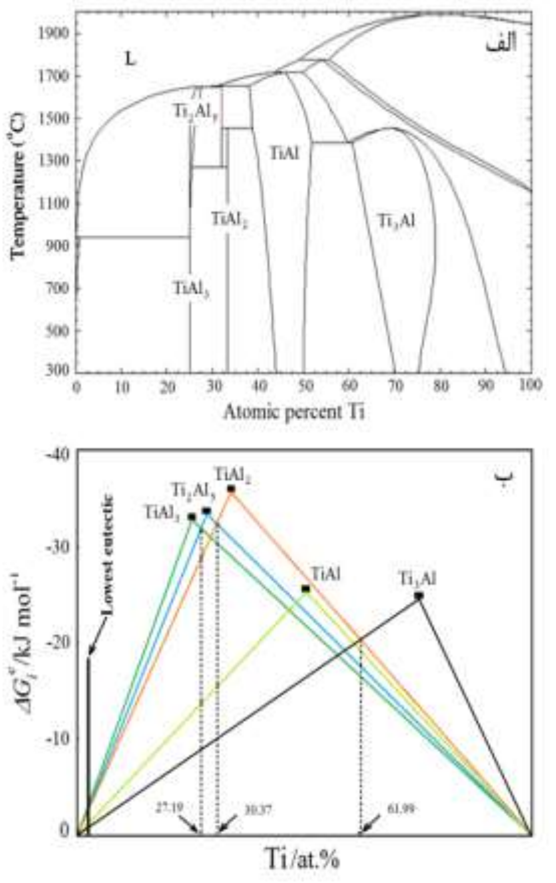
تشکیل ترکیب $Al_3Zr$ به‌عنوان اولین ترکیب در فصل مشترک ذرات زیرکنیم با زمینه آلومینیم وجود دارد. در جوانه‌زنی و رشد اولین فاز در یک زوج نفوذی علاوه بر ترمودینامیک، سینتیک هم به‌همان اندازه مهم است. تشکیل محلول جامد فوق اشباع اولیه، اولین مرحله جوانه‌زنی و رشد فاز آلومینایدی می‌باشد. در سیستم آلومینیم - زیرکنیم به‌دلیل نفوذ متقابل اتم‌های زیرکنیم و آلومینیم در فصل مشترک محلول جامدهای اشباع شده‌ی زیرکنیم در آلومینیم Al(Zr) و آلومینیم در زیرکنیم Zr(Al) در هر دو سمت تشکیل می‌شوند. از آن‌جایی که در دمای ٤١٠ °C (بیش‌ترین دمای ثبت شده در این پژوهش) حد حلالیت Al(Zr) (حدود ۰/۰٦ ٪) به‌مراتب کم‌تر از حد حلالیت Zr(Al) (حدود ۱ ٪) است، لذا این محلول جامد سریع‌تر اشباع می‌شود. از طرفی دیگر به‌دلیل شباهتی که بین ساختمان کریستالی محلول جامد Al(Zr) و ترکیب $Al_3Zr$ وجود دارد می‌توان گفت که ترکیب $Al_3Zr$ از نظر سینتیکی نسبت به دیگر ترکیبات آلومینایدی با سهولت بیش‌تری می‌تواند در فصل مشترک جوانه‌زنی کند [25].

## ارزیابی ترمودینامیکی و سینتیکی تشکیل ترکیب آلومینایدی $Al_3Ti$

ترمودینامیک سیستم دوجزئی آلومینیم – تیتانیم نیز همانند سیستم آلومینیم – زیرکنیم می‌تواند بررسی شود. با توجه به دیاگرام دوجزئی آلومینیم – تیتانیم [22] (شکل ۱۱- الف) دیده می‌شود که ۵ ترکیب آلومینایدی $Ti_3Al$، TiAl، $Al_5Ti_2$، $Al_2Ti$، $Al_3Ti$ در این سیستم وجود دارد و تمامی آن‌ها احتمال تشکیل شدن را در حین فرآیند اصطکاکی اغتشاشی داشته و می‌بایستی از لحاظ ترمودینامیکی و سینتیکی بررسی شوند. دیاگرام $\Delta G_i^e$ این پنج ترکیب آلومینایدی و مقادیر محاسبه شده مربوط به آن‌ها، به‌ترتیب در شکل (۱۱- ب) و جدول (۳) آورده شده است.

همان‌طور که دیده می‌شود در این سیستم نیز همانند سیستم آلومینیم – زیرکنیم غلظت مؤثر معادل ۲٪ اتمی تیتانیم و ۹۸ ٪ اتمی آلومینیم در نظر گرفته می‌شود [16].

با مقایسه $\Delta G_i^e$ های محاسبه شده در غلظت مؤثر فوق و در دمای ٤١٠ °C دیده می‌شود که ترکیب $Al_3Ti$ دارای بیش‌ترین مقدار منفی $\Delta G^e$ بوده و همانند ترکیب $Al_3Zr$ تشکیل آن از نظر ترمودینامیکی وجود دارد که مطابق با نتایج عملی به‌دست آمده در این پژوهش می‌باشد. همان‌طور که در بخش قبل گفته شد در تشکیل ترکیبات آلومینایدی سینتیک هم به‌اندازه ترمودینامیک مهم می‌باشد و می‌بایستی در کنار ترمودینامیک بررسی شود. بررسی‌های سینتیکی برای سیستم Al-Ti نشان می‌دهد که در دمای ٤١٠ °C بیش‌ترین حد حلالیت Ti(Al) حدود ۲۵٪ و Al(Ti) حدود ۰/۱٤ ٪ می‌باشد لذا با توجه به توضیحات قبل محلول جامد تیتانیم در آلومینیم سریع‌تر اشباع شده و ترکیب $Al_3Ti$ در آن تشکیل خواهد شد.




شکل ۱۱ دیاگرام: الف) سیستم دوجزئی Al-Ti [22] و ب) تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل مؤثر ($\Delta G_i^e$) سیستم دوجزئی Al-Ti

جدول ۳ تغییرات انرژی آزاد گیبس تشکیل موثر ($\Delta G_i^e$) ترکیبات Al-Ti محاسبه شده در دمای □ ٤١٠

| Effective concenteration | | | $Ti_{0.020}Al_{0.980}$ | |
|---|---|---|---|---|
| phase | $\Delta G_i$ (T) (j mol$^{-1}$) [22] | $\Delta G_i$ (683) (kj mol$^{-1}$) | Limiting element | $\Delta G_i^e$ (kj mol$^{-2}$) |
| $Ti_3Al$ ($Ti_{0.750}Al_{0.250}$) | ΔG=-29633.6+6.70801T | -25.052 | Ti | -0.668 |
| TiAl ($Ti_{0.500}Al_{0.500}$) | ΔG=-37445.1+16.79376T | -25.974 | Ti | -1.038 |
| $TiAl_2$ ($Ti_{0.333}Al_{0.667}$) | ΔG=-43858.4+11.02077T | -36.331 | Ti | -2.182 |
| $Ti_2Al_5$ ($Ti_{0.286}Al_{0.714}$) | ΔG=-40495.4+9.52964T | -33.986 | Ti | -2.326 |
| $TiAl_3$ ($Ti_{0.25}Al_{0.75}$) | ΔG=-40349.6+10.36525T | -33.270 | Ti | -2.661 |

## مقایسه ترمودینامیک و سینتیک تشکیل ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$

همان‌طور که در بخش قبل گفته شد ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ به‌دلیل داشتن بیش‌ترین میزان منفی تغییرات انرژی آزاد نسبت به دیگر ترکیبات آلومینایدی احتمالی موجود در سیستم، به‌عنوان اولین ترکیب در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم ظاهر می‌شوند. با این وجود این سوال مطرح می‌شود که تحت شرایط یکسان فرآیند اصطکاکی اغتشاشی کدام ترکیب آلومینایدی زودتر تشکیل شده و نرخ آلومیناید شدن بیش‌تری را دارا می‌باشد. بررسی‌های الگوی XRD نشان می‌دهد که ترکیب آلومینایدی $Al_3Zr$ دارای پیک‌های بیش‌تر و قوی‌تری نسبت به ترکیب $Al_3Ti$ می‌باشد. لذا از آن‌جایی که تعداد و شدت پیک‌های پراش یک ترکیب در الگو وابسته به مقدار ترکیب مورد نظر می‌باشد می‌توان گفت که ذرات زیرکنیم نسبت به تیتانیم نرخ آلومیناید شدن بالاتری دارا می‌باشد. نرخ آلومیناید شدن بالاتر ترکیب $Al_3Zr$ نسبت به $Al_3Ti$ می‌تواند توسط دلایل ارایه شده در زیر توجیه شود:

الف) مطابق با جداول (۲) و (۳) مشاهده می‌شود که ترکیب $Al_3Zr$ ( $\Delta G^e_{Al_3Zr}$ = – ۳/۷۳۳ Kj/mol) دارای تغییرات انرژی آزاد منفی‌تری نسبت به ترکیب $Al_3Ti$ ( $\Delta G^e_{Al_3Ti}$ = – ۲/٦٦١ Kj/mol) می‌باشد. لذا ترکیب $Al_3Zr$ نیروی محرکه ترمودینامیکی بیش‌تری جهت تشکیل شدن نسبت به $Al_3Ti$ دارا می‌باشد.

ب) حد حلالیت زیرکنیم در آلومینیم (۰/۰٦ ٪) حدود دو مرتبه کم‌تر از تیتانیم در آلومینیم (۰/۱٤ ٪) می‌باشد لذا سرعت اشباع شدن محلول جامد Al (Zr)، جوانه‌زنی و رشد ترکیب آلومینایدی $Al_3Zr$ با سرعت بیش‌تری انجام خواهد گرفت.

ج) گرمای آزاد شده حاصل از واکنش گرمازای تشکیل ترکیب $Al_3Zr$ (48.5 Kj/mol) به‌مراتب بیش‌تر از گرمای حاصل از تشکیل ترکیب $Al_3Ti$ (40.3 Kj/mol) می‌باشد که خود می‌تواند با بالاتر بردن موضعی دما در فصل مشترک سرعت تشکیل ترکیب $Al_3Zr$ را افزایش دهد.

د) زیرکنیم واکنش‌پذیری بیش‌تری نسبت به تیتانیم دارا می‌باشد چرا که این عنصر در جدول تناوبی پایین‌تر از تیتانیم قرار می‌گیرد، لذا این رفتار می‌تواند بیان‌گر تمایل بالاتر ذرات زیرکنیم به واکنش با زمینه آلومینیم و تشکیل ترکیب $Al_3Zr$ نسبت به تیتانیم باشد.

## نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، با استفاده از پودر فلزی زیرکنیم و تیتانیم و فرآیند اصطکاکی اغتشاشی کامپوزیت سطحی تقویت‌شده با ذرات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ بر روی زیرلایه آلیاژ آلومینیم AA 3003-H14 تولید شد. مکانیزم تشکیل ترکیبات آلومینایدی و پیش‌بینی ترمودینامیکی این ترکیبات بررسی و مورد مطالعه قرار گرفت. اهم نتایج حاصله به‌قرار زیر است:

۱. اعمال شش پاس فرآیند اصطکاکی اغتشاشی به‌دلیل سیلان و تغییرشکل پلاستیکی کافی ماده باعث توزیع یکنواخت ذرات تقویت‌کننده در سرتاسر زمینه کامپوزیت شد.

۲. تشکیل ترکیبات آلومینایدی تقویت‌کننده $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم

شروع شده و سپس به درون ذرات پیشروی می‌کنند به‌طوری که بخشی از ذرات زیرکنیم و تیتانیم به‌صورت واکنش نداده باقی می‌مانند.

۳. تشکیل ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ در یک مدت زمان کوتاه ( ~ ۴۰ sec ) به شرایط ترمومکانیکال حاصل از فرآیند اصطکاکی اغتشاشی نسبت داده می‌شود.

٤. تغییرشکل پلاستیکی حاصل از فرآیند اصطکاکی اغتشاشی باعث شکسته شدن و توزیع یکنواخت این ترکیبات آلومینایدی شده و منجر به برقراری تماس مجدد بین ذرات با زمینه می‌گردد و فرآیند تشکیل ترکیبات آلومینایدی با ادامه فرآیند اصطکاکی اغتشاشی ادامه پیدا می‌کند.

۵. مدل تغییرات انرژی آزاد گیبس موثر، تشکیل ترکیبات آلومینایدی $Al_3Zr$ و $Al_3Ti$ را به‌عنوان اولین ترکیب در فصل مشترک ذرات زیرکنیم و تیتانیم با زمینه آلومینیم پیش‌بینی کرد که تطابق خوبی با نتایج تجربی به‌دست آمده داشت.

## مراجع


1. Sarkari Khorrami, M., Samadi, S., Janghorban, Z., Movahedi M., "In-situ aluminum matrix composite produced by friction stir processing using Fe particles", *Materials Science & Engineering A*, Vol. 641, pp. 380–390, (2015).
2. Singh, J., Chauhan, A., "Characterization of hybrid aluminum matrix composites for advanced applications – A review", *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 5, pp. 159-169, (2016).
3. Sajjadi, S.A., Ezatpour, H.R., Beygi, H., "Microstructure and mechanical properties of Al–Al2O3 micro and nano composites fabricated by stir casting", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 8765– 8771, (2011).
4. Culha, O., Tekmen, C., Toparli, M., Tsunekawa, Y., "Mechanical properties of in situ Al2O3 formed Al–Si composite coating via atmospheric plasma spraying", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 533–544, (2010).
5. X Jiang., Liu W., "Wear characteristic of in situ synthetic TiB2 particulate-reinforced Al matrix composite formed by laser cladding", *Wear*, Vol. 260, pp. 486–492, (2006).
6. Narimani, M., Lotfi, B., Sadeghian, Z., "Evaluation of the microstructure and wear behaviour of AA6063-B4C/TiB2 mono and hybrid composite layers produced by friction stir processing", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 285, pp. 1-10, (2016).
7. Lu L., Lai M.O., Ng C.W., "Enhanced mechanical properties of an Al based metal matrix composite prepared using mechanical alloying", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 252, pp. 203–211, (1998).
8. Reihanian, M., Fayezipour, S., Lari Baghal, S.M., "Nanostructured Al/SiC-Graphite Composites Produced by Accumulative Roll Bonding: Role of Graphite on Microstructure, Wear and Tensile Behavior", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 26, pp. 1908-1919, (2017).
9. Mishra, R.S., Ma, Z.Y., Charit I., "Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface Composite", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 341, pp. 307-310, (2003).
10. Mishra, R.S., Ma ,Z.Y., "Friction stir welding and processing", *Materials Science and Engineering R*, Vol. 50, pp. 1-78, (2005).
11. Tjong, S.C., Ma Z.Y., "Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites",

*Materials Science and Engineering*, Vol. 29, pp. 49-113, (2000).

12. Khodabakhshi, F., Simchi, A., Kokabi, A.H., Gerlich, A.P., "Friction stir processing of aluminum matrix nanocomposites by pre-placing elemental titanium powder: In-situ formation of Al3Ti nanoparticles and metallurgical characteristics", *Materials Characterization*, Vol. 108, pp. 102-114, (2015).
13. Qian, J., Li J., Xiong, J., Zhang, F., Lin, X., "In situ synthesizing Al3Ni for fabrication of intermetallic-reinforced aluminum alloy composites by friction stir processing", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 550, pp. 279– 285, (2012).
14. Hosseini Zeidabadi, S. R., Daneshmanesh, H., "Fabrication and characterization of in-situ Al/Nb metal/intermetallic surface composite by friction stir processing", Materials Science and Engineering A, Vol. 15, pp. 189-195, (2017).
15. Varin R.A., "Intermetallic-Reinforced Light-Metal Matrix In-Situ Composites", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33, pp. 193–201, (2002).
16. Pretorius, R., Vredenberg, A. M., Saris, F. W., de Reus R., "Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule", *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, pp. 3636-3646, (1991).
17. Wei, Y., Li J., Xiong, J., Zhang, F., "Investigation of interdiffusion and intermetallic compounds in Al–Cu joint produced by continuous drive friction welding", *Engineering Science and Technology, an International Journal*, Vol. 19, pp. 90-95, (2016).
18. Lee, I.S., Kao, P.W., Ho, N.J., "Microstructure and mechanical properties of Al–Fe in situ nanocomposite produced by friction stir processing", *Intermetallics*, Vol. 16, 1104–1108, (2008).
19. Hsu, C.J., Chang, C.Y., Kao, P.W., Ho, N.J., Chang, C.P., "Al–Al3Ti nanocomposites produced in situ by friction stir processing", *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 5241–5249, (2006).
20. Sato, Y. S., Park, S. H. C., Kokawa, H., "Microstructural Factors Governing Hardness in Friction-Stir Welds of Solid-Solution-Hardened Al Alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 32, pp. 3033-3042, (2001).
21. Wang, T., Jin Z., Zhao, J.C., "Thermodynamic assessment of the Al-Zr binary system", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 22, pp. 544-551, (2001).
22. Kattner, U.R., Lin, J.-C., Chang, Y.A., "Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 23, pp. 2081–2090, (1992).
23. Anvari, S.R., Karimzadeh, F., Enayati, M.H., "A novel route for development of Al–Cr–O surface nano-composite by friction stir processing", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 562, pp. 48–55, (2013).
24. Alatalo, M., Weinert, M., Watson, R. E., "Stability of Zr-Al alloys", *Physical Review B*, Vol. 57, pp. 2009-2012, (1998).
25. Laik, A., Bhanumurthy, K., Kale, G.B., "Intermetallics in the Zr–Al diffusion zone", *Intermetallics*, Vol. 12, pp. 69–74, (2004).